

**THORIUMFREIES OPTISCHES GLAS****Publication number:** DE2652747**Publication date:** 1977-06-08**Inventor:** ISHIBASHI KAZUFUMI (JP); ICHIMURA TAKEO (JP)  
**Applicant:** NIPPON KOGAKU KK**Classification:****- International:** C03C3/068; C03C3/15; C03C3/155; C03C3/253;

C03C3/062; C03C3/12; (IPC1-7): C03C3/30; C03C3/12

**- European:** C03C3/155**Application number:** DE19762652747 19761119**Priority number(s):** JP19750138725 19751120**Also published as:** JP52063211 (A)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2652747

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑤

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 03 C 3/30

C 03 C 3/12



Behördeneigentum

DT 26 52 747 A 1

⑪

## Offenlegungsschrift

26 52 747

⑫

Aktenzeichen:

P 26 52 747.9

⑬

Anmeldetag:

19. 11. 76

⑭

Offenlegungstag:

8. 6. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑲ ⑳

20. 11. 75 Japan 138725-75

⑮

Bezeichnung:

Thoriumfreies optisches Glas

⑯

Anmelder:

Nippon Kogaku K.K., Tokio

⑰

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑱

Erfinder:

Ishibashi, Kazufumi, Sagamihara, Kanagawa; Ichimura, Takeo,  
Tokio (Japan)

DT 26 52 747 A 1

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Thoriumfreies optisches Glas, im wesentlichen bestehend aus (Werte in Gewichtsprozent):  $\text{B}_2\text{O}_3$  2-35,  $\text{La}_2\text{O}_3$  8-53,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2-29,  $\text{TiO}_2$  2-19,  $\text{GeO}_2$  0-31,  $\text{ZrO}_2$  0-8,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0-37,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-21,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0-24,  $\text{WO}_3$  0-16,  $\text{SiO}_2$  0-4 und RO 0-24, wobei RO ein Bestandteil oder eine Kombination von zwei oder mehr Bestandteilen aus der Gruppe  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{PbO}$  ist.

2. Optisches Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden Gehalte (in Gewichtsprozent):  $\text{B}_2\text{O}_3$  2-18,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2-14,  $\text{TiO}_2$  2-8 und  $\text{GeO}_2$  9-31.

3. Optisches Glas nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent):  $\text{La}_2\text{O}_3$  8-39,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2-12,  $\text{TiO}_2$  2-7,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  7-37.

4. Optisches Glas nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent):  $\text{GeO}_2$  11-31,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  8-37,  $\text{ZrO}_2$  1-8,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0, RO 0-5.

5. Optisches Glas nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent):  $\text{La}_2\text{O}_3$  27-39,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  11-37,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0 und  $\text{WO}_3$  0.

709823/0906

COPY

- 19 -

9.

6. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent):  $Y_2O_3$  2-10,  $SiO_2$  0,  $LaO$  0.

7. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent):  $B_2O_3$  13,53,  $La_2O_3$  37,91,  $Y_2O_3$  9,70,  $TiO_2$  3,22,  $GeO_2$  16,09,  $Ta_2O_5$  15,69,  $ZrO_2$  3,15,  $SiO_2$  0,  $LaO$  0,73.

8. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent):  $Be_2O_3$  14,59,  $La_2O_3$  32,88,  $Y_2O_3$  11,13,  $TiO_2$  3,99,  $GeO_2$  18,48,  $Ta_2O_5$  13,89,  $ZrO_2$  4,25,  $SiO_2$  0,  $LaO$  0,79.

9. Thoriumfreies optisches Glas, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent):  $B_2O_3$  etwa 24-35,  $La_2O_3$  etwa 27-50,  $Y_2O_3$  etwa 8-29 und  $TiO_2$  etwa 9-19.

A. GRÜNECKER

DR. RUD.

H. KINKELDORF

DR.-RUD.

W. STOCKMAIR

DR. ING. A. F. KARL

K. SCHUMANN

DR. RECHT. DR. ING.

P. H. JAKOB

DR. ING.

G. BEZOLD

DR. RECHT. DR. ING.

.3.

NIPPON KOGAKU K.K.  
 2-3 Marunouchi,  
 3-Chome,  
 Chiyoda-ku,  
 T o k y o ,  
 JAPAN

8 MÜNCHEN 22  
 MAXIMILIANSSTRASSE 43

19. November 1976  
 P 11 046/64-ku

---

Thoriumfreies optisches Glas

---

Die Erfindung betrifft ein thoriumfreies optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringerer optischer Dispersion.

Die meisten bekannten optischen Gläser mit hohem Brechungsindex und geringerer Farbzerstreuung enthalten im allgemeinen Thoriumoxid als Bestandteil zum Erhöhen der Brechungsindices und zur Erniedrigung der Dispersion. Jedoch ist Thorium ein radioaktives Element, das für Menschen schädlich ist.

Es ist ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer optischer Dispersion bekannt, das thoriumfrei ist, z.B. ein ternäres System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ . Ein solches System weist jedoch hohe Verflüssigungstemperatur auf und besitzt deshalb den Nachteil der Entglasung. Die Neigung zur Entglasung erlaubt keine nennenswerte Erhöhung der Menge an  $La_2O_3$  und  $Y_2O_3$ . Daher

709823/0906

COPY

- 2 -

• 4.

war es nicht möglich, einen beständigen Vorrat an optischen Gläsern mit hohem Brechungsindex zu erreichen, die frei von gefährlichem Thorium sind.

Ein Zweck der Erfindung ist daher ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger optischer Disperion, das thoriumfrei und gegenüber Entglasung stabilisiert ist. Es wird insbesondere ein quaternäres System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$  zur Verfügung gestellt, das thoriumfrei ist, einen Brechungsindex (nd) im Bereich von 1,79 bis 1,93 und eine Abbé-Zahl (νd) im Bereich von 30 bis 41 besitzt.

Andere Zwecke und Aufgaben der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung deutlich.

Im Gegensatz zum ternären System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$  sind im quaternären System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$  gemäß der Erfindung 2 bis 19 Gew.-%  $TiO_2$  anwesend. Aufgrund der Anwesenheit von  $TiO_2$  ist die Verflüssigungstemperatur dieses Systems beträchtlich niedriger als diejenige des ternären Systems. Deshalb wurde die nachteilige Neigung zur Entglasung beträchtlich vermindert; gleichzeitig wird ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringerer Dispersion erhalten. Im Vergleich zum ternären System weist das erfindungsgemäße quaternäre System einen breiteren Glasflußbereich auf, der wiederum einen entsprechend breiteren Bereich des Brechungsindex ermöglicht.

Wie bekannt, ist  $B_2O_3$  ein Vernetzungsbildner für Glas.  $TiO_2$  ist ein Bestandteil, der die Eigenschaft besitzt, Glas einen hohen Brechungsindex zu verleihen. Durch Vermindern des  $B_2O_3$ -Gehalts auf das äußerste Maß in Anwesenheit von  $TiO_2$  wird das Glas hochbrechend. Tatsächlich werden mit dem erfindungsgemäßen quater-

nären System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$  optische Gläser erhalten, die auf stabile Weise einen Brechungsindex (nd) im Bereich von 1,75 bis 1,93 besitzen, während bei einem ternären System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$  lediglich ein Brechungsindex (nd) im Bereich von 1,715 bis 1,76 erreicht werden kann.

Es ist bekannt, daß  $TiO_2$  dem Glas eine hohe Dispersion verleiht. Dagegen gibt  $Y_2O_3$  dem Glas niedrige Dispersion. Es wäre daher zu erwarten, daß bei Vorliegen beider Bestandteile als Hauptkomponenten in der Glasrezeptur sich ihre Wirkungen gegenseitig aufheben würden. Erfindungsgemäß werden jedoch die beiden Komponenten  $TiO_2$  und  $Y_2O_3$  aufeinander angepaßt so verwendet, daß ein Glas mit geringer optischer Dispersion und hohem Brechungsindex erhalten wird, das gegen Entglasung stabilisiert ist.

Wie oben ausgeführt, verleiht  $Y_2O_3$  dem Glas niedrige Dispersion. Durch Erhöhen des  $Y_2O_3$ -Gehalts im Glas auf eine beträchtliche Menge wird ein niedrig streuendes Glas ohne wesentliche Erniedrigung der Abbé-Zahl (Yd) erhalten. Trotz der Anwesenheit einer beträchtlichen  $Y_2O_3$ -Menge wird der Brechungsindex nicht verringert, da weder  $TiO_2$  noch  $Y_2O_3$  diese optische Eigenschaft des Glases beeinflußt.

Das System  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$  als solches weist als quaternäres System einen breiten Glasflußbereich auf, wie oben erwähnt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird jedoch der Zusatz oder Einschluß anderer Bestandteile nicht ausgeschlossen. Das erfindungsgemäße optische Glas kann zusätzlich zu den vier Komponenten des quaternären Systems Komponenten aus der folgenden Gruppe enthalten:  $GeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $SiO_2$  und RO, wobei RO ein Zusatz oder eine Kombination von zwei oder mehr Zusätzen wie  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$  oder  $PbO$  ist. Diese

## - 6 .

zusätzlichen Bestandteile beeinflussen im allgemeinen die optische Eigenschaft des Glases unter Erhöhung des Brechungsindex' ohne wesentliche Verringerung der Abbé-Zahl. Wenn nun eine verhältnismäßig große Menge dieser zusätzlichen Bestandteile zugesetzt wird, werden auf dieselbe Art wie mit dem einfachen quaternären System hochbrechende und gering streuende Gläser erhalten. Optische Gläser, die die zusätzlichen Komponenten enthalten, weisen auch gute Stabilität auf und sind für die Produktion im industriellen Maßstab geeignet.

Die erfindungsgemäßen optischen Gläser besitzen nicht nur hohen Brechungsindex und niedrige Dispersion, sondern weisen auch ausgezeichnete chemische Beständigkeit auf;  $TiO_2$  verleiht Glas gute chemische Haltbarkeit. Die ausgezeichnete chemische Beständigkeit führt dazu, daß das Polieren des Glases sehr einfach ist und die erniedrigte Entglasbarkeit macht ferner Preßarbeiten an dem Glas sehr leicht. Das erfindungsgemäße optische Glas ist bezüglich chemischer Beständigkeit und Verarbeitbarkeit bekanntem Glas überlegen.

Zur Verdeutlichung der vorliegenden Erfindung werden die Bereiche für die Zusammensetzung des Glases im folgenden durch einen ersten bis sechsten Bereich für die Zusammensetzung des Glases auf Gewichtsprozentbasis angegeben:

Der erste Bereich der Zusammensetzung ist wie folgt:

$B_2O_3$	2 - 35
$La_2O_3$	8 - 53
$Y_2O_3$	2 - 29
$TiO_2$	2 - 19

GeO <sub>2</sub>	0 - 31
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 37
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 21
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 24
WO <sub>3</sub>	0 - 16
SiO <sub>2</sub>	0 - 4
RO	0 - 24

RO hat die oben angegebene Bedeutung.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter 2 % lässt Glas entglasen und ein B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt über 35 % verursacht eine Auftrennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen. Ebenso ergibt ein La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt unter 8 % die Trennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen. Wenn der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt 53 % überschreitet, kann das Glas entglasen. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter 2 % oder über 29 % lässt das Glas entglasbar werden. Dasselbe gilt für einen TiO<sub>2</sub>-Gehalt unter 2 % oder über 19 %. Wenn GeO<sub>2</sub> zu mehr als 31 % vorliegt, erhöht sich der Schmelzpunkt des Ansatzes, weshalb es Schwierigkeiten beim Schmelzen gibt.

Wenn ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und RO 8 %, 37 %, 21 %, 24 %, bzw. 24 % überschreiten, wird das Glas in einem unerwünschten Maß entglasbar. Ein WO<sub>3</sub>-Gehalt über 16 % kann eine Auftrennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen verursachen. Ein SiO<sub>2</sub>-Gehalt über 4 % ist ungeeignet. Beim Schmelzen bleibt SiO<sub>2</sub> ungeschmolzen und man benötigt daher zur vollständigen Schmelze des Ansatzes längere Zeit.

2652747

- 6 -

- 8 -

(2) Durch weitere Einengung der Gehalte an  $B_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$  und  $GeO_2$ , wie unten angegeben, wird ein zweiter Bereich für die Zusammensetzung erreicht, der die Erzeugung eines optischen Glases mit verbesserter Entglasungsstabilität gegenüber der ersten Zusammensetzung ermöglicht. Für die unten nicht angeführten Bestandteile kann der erste Bereich der Zusammensetzung verwendet werden.

$B_2O_3$	2 - 18
$Y_2O_3$	2 - 14
$TiO_2$	2 - 8
$GeO_2$	9 - 31

(3) Durch weitere Einschränkung des zweiten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases ermöglicht, das beständiger gegen Entglasung ist als die zweite Zusammensetzung. Für die unten nicht angeführten Bestandteile kann der zweite Bereich der Zusammensetzung verwendet werden.

$La_2O_3$	8 - 39
$Y_2O_3$	2 - 12
$TiO_2$	2 - 17
$Ta_2O_5$	7 - 37

709823/0906

- 7 -

. 9 .

(4) Durch weitere Einschränkung des dritten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Herstellung eines optischen Glases ermöglicht, das beständiger gegen Entglasung ist als die dritte Zusammensetzung. Die unten nicht aufgeführten Bestandteile können wie im dritten Bereich der Zusammensetzung eingesetzt werden.

GeO <sub>2</sub>	11 - 31
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8 - 37
ZrO <sub>2</sub>	1 - 8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0
RO	0 - 5

(5) Durch weiteres Einschränken des vierten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten wiedergegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases ermöglicht, das noch beständiger gegen Entglasung ist als die vierte Zusammensetzung.

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27 - 39
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11 - 37
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
WO <sub>3</sub>	0

- 8 -

• 10.

(6) Durch weitere Einschränkung des fünften Bereichs auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases mit noch besserer Entglasungsbeständigkeit ermöglicht als die fünfte Zusammensetzung. Die nicht aufgeführten Komponenten können gemäß der fünften Zusammensetzung eingesetzt werden.

$Y_2O_3$	2 - 10
$SiO_2$	0
RO	0

Das erfindungsgemäße optische Glas kann folgendermaßen hergestellt werden: Als Ausgangsmaterial für die Glaskomponenten werden die entsprechenden Oxide, Carbonate, Nitrate usw. verwendet. Jedes Ausgangsmaterial wird gewogen, um ein richtiges Verhältnis der Bestandteile, wie gewünscht, herzustellen. Das gewogene Ausgangsmaterial wird sorgfältig gemischt und ergibt einen Glasansatz. Der vorbereitete Glasansatz wird in einen Platintiegel gegeben und in einen auf 1200 bis 1400°C geheizten elektrischen Ofen gesetzt. Nach dem Schmelzen und Läutern wird das geschmolzene Glas gerührt und homogenisiert. Dann wird das geschmolzene Glas in eine Eisenform gegossen und zur Glasbildung getempert. Einige Beispiele für das erfindungsgemäße Glas werden in der folgenden Tabelle mit den Werten für die Zusammensetzung (Gew.-%), den Brechungsindex (nd) und die Abbé-Zahl ( $\gamma_d$ ) gegeben:

Tabelle

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$B_2O_3$	24,72	34,75	23,78	30,46	29,29	16,40	15,82	15,45	14,42	13,87
$La_2O_3$	38,56	27,10	49,46	38,87	49,85	52,94	46,67	32,55	27,51	32,70
$Y_2O_3$	17,81	28,18	8,67	17,96	8,64	3,26	13,78	8,64	4,45	4,96
$TiO_2$	18,91	9,97	18,19	12,71	12,22	7,89	4,92	4,22	2,97	4,13
$GeO_2$	-	-	-	-	-	19,51	18,81	19,57	11,85	16,50
$ZrO_2$	-	-	-	-	-	-	-	7,94	1,34	-
$Ta_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	11,63	36,96	7,72
$Nb_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,12
$nd$	1,9034	1,7954	1,9134	1,8407	1,8481	1,8653	1,8499	1,8638	1,8378	1,8790
$yd$	30,9	39,8	30,8	35,9	35,3	37,2	40,3	37,4	33,9	30,3

2652747

709823/0906

	11	12	13	14	15	16	17	18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,02	2,69	14,40	17,19	14,44	12,76	13,53	14,59
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,02	36,23	8,34	38,24	34,04	35,33	37,91	32,88
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,73	9,27	10,32	2,32	5,16	7,94	9,70	11,13
TiO <sub>2</sub>	2,44	3,08	6,05	6,96	4,30	3,56	3,22	3,99
GeO <sub>2</sub>	9,91	30,75	17,12	16,70	17,17	13,41	16,09	18,48
ZrO <sub>2</sub>	-	2,99	3,33	3,96	1,62	2,08	3,13	4,25
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,92	14,99	16,70	14,63	8,04	16,35	15,69	13,89
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	23,74	-	-	-	-	-	-
W <sub>0</sub> <sub>3</sub>	-	-	-	-	15,23	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	3,85	-	-
MgO	1,47	-	-	-	-	-	-	-
CaO	2,04	-	-	-	-	-	-	-
SrO	3,77	-	-	-	-	-	-	-
BaO	5,59	-	-	-	-	4,92	0,73	0,79
ZnO	2,96	-	-	-	-	-	-	-
PbO	8,13	-	-	-	-	-	-	-
nd	1,8317	1,9275	1,8773	1,8731	1,8701	1,8507	1,8757	1,8639
Yd	38,0	35,2	34,8	34,8	34,3	33,3	38,0	37,7

12.

2652747

709823/0906

- 14 -

. 13 .

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß man erfindungsgemäß ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Dispersion erhält, insbesondere ein optisches Glas mit einem Brechungsindex ( $n_d$ ) im Bereich von 1,79 bis 1,93 und einer Abbé-Zahl ( $v_d$ ) im Bereich von 30 bis 41, das auf stabile Weise im industriellen Maßstab erzeugt werden kann.